

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-244586
(43)Date of publication of application : 31.10.1991

(51)Int.Cl. B41M 5/28
B41M 5/26

(21)Application number : 02-039655 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 22.02.1990 (72)Inventor : SHIMOMURA TERUHIRO
TSURUMI MITSUYUKI

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve transparency and shelf life as well as prevent corrosion of a thermal head by providing a specific transparent, thermally sensitive layer on a support, then further providing a protecting layer as a final layer and adding an amphoteric surfactant to said protecting layer.

CONSTITUTION: An application liquid containing a microcapsule which contains a colorless or pale electron-donative precursor, and a dispersed product obtained by emulsifying a developer dissolved in an organic solvent which is retardingly soluble or insoluble in water, is applied to a support and then the applied liquid is dried. Thus a single transparent, thermally sensitive layer is formed and at the same time, a single protecting layer or more are provide as a protecting layer. In addition, an amphoteric surfactant is added to said protecting layer. The recommended electron-donative dye precursor compounds are triaryl methane compounds and diphenyl methane compounds. The developers are phenol compounds and phenol compounds containing sulfur. Further, the surfactants are alkylbenzene soda sulfonate and alkyl sodium sulfate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-244586

⑬ Int. Cl. 5

B 41 M 5/28
5/26

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月31日

6956-2H B 41 M 5/18 112
6956-2H 101 E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特願 平2-39655

⑰ 出願 平2(1990)2月22日

⑱ 発明者 下村 彰宏 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発明者 鶴見光之 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉑ 代理人 弁理士 滝田 清暉

明細書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1) 無色又は淡色の電子供与性染料前駆体を含有するマイクロカプセル、及び、水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解せしめた顔色剤を乳化分散して得られた乳化分散物とを含む塗布液を支持体上に塗布乾燥して形成した少なくとも一層の透明感熱層を有すると共に、最表層に少なくとも一層の保護層を有する感熱記録材料であって、該保護層中に両性系の界面活性剤を含有することを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は、感熱層の透明性がよい感熱記録材料に関し、特にサーマルヘッドを腐蝕しにくい透明感熱記録材料に関する。

《従来の技術》

感熱記録方法は、(1) 現像が不要である、

(2) 支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、(3) 取り扱いが容易である、(4) 発色濃度が高い、(5) 記録装置が簡単であり安価である、(6) 記録時の騒音がない等の利点があるため、ファクシミリやプリンターの分野で近年急速に普及し、感熱記録の用途も拡大している。

このような背景のもとに、近年においては多色化に適応するために、或いはオーバーヘッドプロジェクター (OHPと略す) に使用するために、サーマルヘッドで直接記録することのできる透明な感熱記録材料を開発することが望まれている。

そこで近年、支持体上に、無色又は淡色の電子供与性染料前駆体を含有するマイクロカプセル、及び、水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解せしめた顔色剤とを乳化分散した乳化分散物からなる塗布液を塗布乾燥した、実質的に透明な感熱層を有する感熱記録材料が提案されている(例えば特開昭63-265682号)。

《発明が解決しようとする課題》

しかしながら、透明支持体上に無色又は淡色の

電子供与性染料前駆体を含有するマイクロカプセル、及び、水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解せしめた顔色剤とを乳化分散し、得られた乳化分散物を含む塗布液を塗布乾燥して感熱記録層を形成した感熱記録シートは透明性が良好である一方、印字に使用するサーマルヘッドが腐蝕され易いという欠点があった。

本発明者等は上記の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、保護層中の界面活性剤として両性系の界面活性剤を用いることによりサーマルヘッドの腐蝕を抑えることができることを見出し本発明に到達した。

従って本発明の目的は、透明性が良好で且つ保存性に優れると共に、サーマルヘッドを腐蝕せず、サーマルヘッドによる記録に適した感熱記録材料を提供することにある。

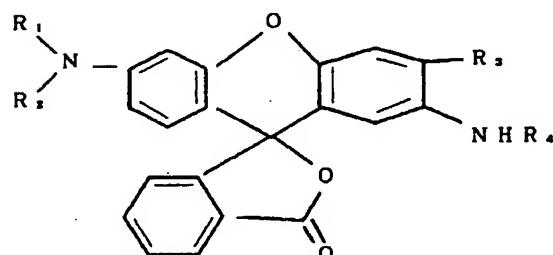
《課題を解決するための手段》

本発明の上記の目的は、無色又は淡色の電子供与性染料前駆体を含有するマイクロカプセル、及び、水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解せしめた

顔色剤を乳化分散して得られた乳化分散物とを含む塗布液を支持体上に塗布乾燥して形成した少なくとも一層の透明感熱層を有すると共に、最表層に少なくとも一層の保護層を有する感熱記録材料であって、該保護層中に両性系の界面活性剤を含有することを特徴とする感熱記録材料によって達成された。

本発明で使用する電子供与性染料前駆体としては、電子を供与して、又は酸等のプロトンを受容して発色する公知の化合物の中から無色又は淡色のものを適宜選択する。このような化合物は、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロビラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顔色剤と接触してこれらの部分骨格が開環若しくは開裂するものであり、好ましい化合物としては、例えばトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物、スピロビラン系化合物等を挙げることができる。

特に好ましい化合物は、次の一般式で表わされる化合物である。



式中、R₁は炭素原子数1～8のアルキル基、R₂は炭素原子数4～18のアルキル基又はアルコキシアルキル基若しくはテトラヒドロフルフリル基、R₃は水素原子又は炭素原子数1～15のアルキル基若しくはハロゲン原子、R₄は炭素数6～20の置換又は無置換のアリール基を表わす。R₄の置換基としては、炭素原子数1～5のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン原子が好ましい。

本発明においては、上記の電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル中に内包せしめることによ

り、感熱記録材料製造時のカブリを防止すると同時に、感熱記録材料の生保存性及び記録保存性を良好なものとすることができます。この場合マイクロカプセルの壁材料及び製造方法を選択することにより、記録時の画像濃度を高くすることができる。電子供与性染料前駆体の使用量は、0.05～5.0g/m²があることが好ましい。

マイクロカプセルの壁材料としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体、ゼラチン、ポリビニルビロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

本発明においては、上記の高分子物質のうちポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましく、特にポリウレタン及びポリウレアが好ましい。

本発明で使用するマイクロカプセルは、電子供与性染料前駆体等の反応性物質を含有した芯物質

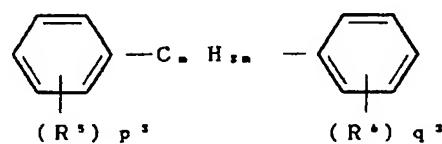
を乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成してマイクロカプセル化することが好ましく、この場合高分子物質を形成するリアクタントを油滴の内部及び／又は油滴の外部に添加する。マイクロカプセルの好ましい製造方法等、本発明で好ましく使用することのできるマイクロカプセルについての詳細は、例えば特開昭59-2222716号に記載されている。

ここで、油滴を形成するための有機溶剤としては、一般に感圧オイルとして用いられるものの中から適宜選択することができる。中でも好ましいオイルとしては、下記一般式(I)～(III)で表される化合物及びトリアリルメタン(例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニールメタン)、ターフエニル化合物(例えば、ターフエニル)、アルキル化ジフェニルエーテル(例えば、プロピルジフェニルエーテル、水添ターフエニル(例えば、ヘキサヒドロターフエニル)、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

式中、R³は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基、R⁴は炭素数1～12のアルキル基nは1又は2を表わす。

p³、q³は1～4の整数を表わす。n=1の場合には、アルキル基の総和は4個以内であり、n=2のときアルキル基の総和は6個以内である。

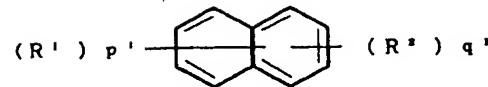
(III)



式中、R³、R⁴は水素原子又は、炭素数1～8の、同種もしくは異種のアルキル基を表わす。mは1～13の整数を表わす。p³、q³は1～3の整数を表し、かつアルキル基の総和は3個以内である。

なお、R³、R⁴のアルキル基は炭素数2～4のアルキル基が特に好ましい。

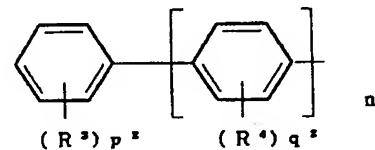
(I)



式中、R¹は水素又は炭素数1～18のアルキル基を、R²は炭素数1～18のアルキル基を表わす。p'、q'は1～4の整数を表し、且つアルキル基の総和は4個以内とする。

なお、R¹、R²のアルキル基は炭素数1～8のアルキル基が好ましい。

(II)



式、(I)で表わされる化合物例としては、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等が挙げられる。

式(II)で表される化合物例としては、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル等が挙げられる。

式(III)で表わされる化合物例としては、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン等が挙げられる。

上記のオイル同志、又は他のオイルとの併用も可能である。

上記の如く製造される好ましいマイクロカプセルを使用した場合には、マイクロカプセルの芯及び外に含有されている反応性物質は加熱時にのみマイクロカプセル壁を透過して反応することができる。

本発明においては、マイクロカプセルの壁材

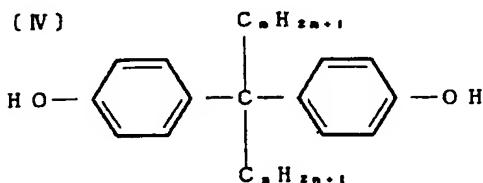
を選択し、必要によりガラス転移点調整剤（例えば、特願昭60-119862号に記載の可塑剤）を添加することによって、ガラス転移点の異なる壁からなるマイクロカプセルを調製し、色相の異なる電子供与性無色染料前駆体とその顔色剤の組み合わせを選択することにより多色の中間色を実現することができる。従って、本発明は単色の感熱紙に限定されるものではなく、2色或いは多色の感熱紙及び階調性の有る画像記録に適した感熱紙にも応用することができる。

又、必要に応じて、例えば特開昭61-283589号、同61-283590号及び同61-283591号に記載された光退色防止剤を適宜加えることができる。

本発明で使用する電子供与性無色染料との熱溶融において発色反応を起こす顔色剤としては、公知のものの中から適宜使用することができる。例えば、ロイコ染料に対する顔色剤としては、フェノール化合物、含硫フェノール系化合物、カルボン酸系化合物、スルホン系化合物、尿素系又はチ

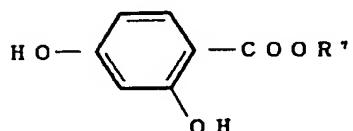
オ尿素系化合物等が挙げられ、その詳細は、例えば、紙パルプ技術タイムス（1985年）49-54頁及び65-70頁に記載されている。これらの中でも、特に融点が50℃～250℃の物が好ましく、中でも60℃～200℃の、水に難溶性のフェノール及び有機酸が望ましい。顔色剤を2種以上併用した場合には溶解性が増加するので好ましい。

本発明で使用する顔色剤のうち特に好ましいものは、下記一般式（IV）～（VII）で表される。

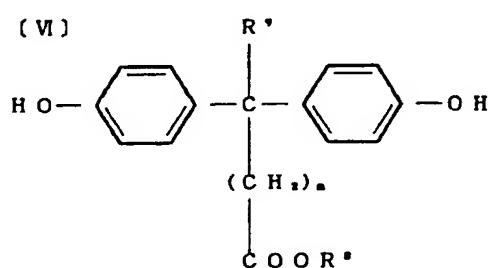


$m = 0 \sim 2, n = 2 \sim 11$

(V)

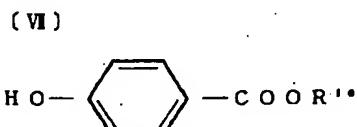


R' はアルキル基、アリール基、アリールオキシアルキル基又はアラルキル基であり特にメチル基、エチル基及びブチル基が好ましい。



R'' はアルキル基であり、特にブチル基、ベンチル基、ヘプチル基及びオクチル基が好ましい。

R'' は水素原子又はメチル基であり n は0～2である。



R''' はアルキル基、アリールオキシアルキル基又はアラルキル基である。

本発明においては、顔色剤を水に難溶又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有し水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。

顔色剤を溶解する有機溶剤は、水に難溶又は不溶の有機溶剤の中から適宜選択することができるが、特に、沸点150℃以下の有機溶剤を使用した場合には熱感度が良好であり好ましい。これらの有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソアロビル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を挙げることができる。

本発明においては、これらの有機溶剤に、適宜高沸点のエステル類や前記感圧オイルを混合して用いることができるが、特に、顔色剤乳化分散物の安定性の観点からエステル類を用いることが好ましい。

高沸点のエステル類としては、燐酸エステル類

(例えば、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ブチル、燐酸オクチル、燐酸クレジルジフェニル)、フタル酸エステル(フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル)テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル(安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソベンチル、安息香酸ベンジル)、アビエチン酸エステル(アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル)、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル(シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジベンチル)、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル)、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル(ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル)、セバシン酸エステル(セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル)、エチレングリコールエステル類(ギ酸モノエステル及びジエステル、醋酸モノ

エステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、バルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル)、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホウ酸エステル(ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリベンチル)等が挙げられる。これらの中でも、燐酸トリクレジルを混合して使用した場合には顔色剤の乳化分散安定性が特に良好であり好ましい。

顔色剤を溶解した油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

又、水相に含有せしめる界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。

好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ)、アルキル硫酸ナトリウム、スルホカハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール(例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)等を挙げることができる。

本発明における顔色剤の乳化分散物は、顔色剤を含有する油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合分散せしめ容易に得ることができる。

この乳化分散物には、適宜顔色剤の融点降下剤を添加することもできる。このような融点降下剤の中の一部は、前記カプセル壁のガラス転移点調節剤の機能をも有する。このような化合物としては、例えば、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、スルホンアミド化合物、芳香族メトキシ化合物等があり、それらの詳細は、例えば特願昭59-244190号に記載されている。

これらの融点降下剤は、融点を降下せしめる顔色剤1重量部に対し0.1~2重量部、好ましくは0.5~1重量部の範囲で適宜使用することができるが、融点降下剤とそれによって融点が降下する顔色剤等は、同一の箇所に使用することが好ましい。異なった箇所に添加する場合には、上記の添加量の1~3倍量を添加することが好ましい。

本発明の感熱記録材料は適当なバインダーを用いて塗工することができる。

バインダーとしてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビヤゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カゼイン、ステレノーブタジエンラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の各種エマルジョンを用いることができる。使用量は固体分として0.5~5g/m²である。感熱記録層の塗布量は2.5~25g/m²が好ましい。

このようにして塗布した感熱層は、驚くべきことに極めて良好な透明性を有する。

本発明の感熱記録材料は、支持体上に上記の透明な感熱層を少なくとも1層形成せしめ、最上層の感熱層上には少なくとも1層の保護層を設ける。

以下この保護層について説明する。

上記保護層に用いるポリマーの具体例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、アラビヤゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-無水マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム等の水溶性高分子及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルジ

ョン等の水不溶性ポリマー等が挙げられる。

保護層中には、感熱記録時のサーマルヘッドとのマッチング性の向上、スティッキング防止、保護層の耐水性の向上等の目的で、餌料、金属石鹼、ワックス、架橋剤等が添加される。

餌料には、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リトポン、タルク、蠟石、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、コロイダルシリカ等があり、それらの添加量は、ポリマーの總重量の0.005~3倍、特に好ましくは0.01~1.5倍の量である。

金属石鹼にはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等の高級脂肪酸金属塩のエマルジョン等があり、保護層全重量の0.5~30重量%、好ましくは1~10重量%の割合の量で添加される。

本発明で使用するワックスは、融点が40~80℃のものが好ましい。このようなワックスとしては例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス等があ

る。ワックスの使用量は、保護層全重量の0.5~40重量%好ましくは1~20重量%の割合で添加される。

又、感熱層上に均一に保護層を形成させるために、保護層形成用塗布液には界面活性剤が添加される。保護層で使用する界面活性剤としては、本発明では両性系の界面活性剤を使用するが、更にノニオン系の界面活性剤及び/又はアニオン系の界面活性剤を併用しても良い。

両性系の界面活性剤としては、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。

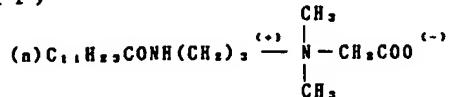


式中、R₁は炭素数が5~20のアルキル基；R₂、R₃及びR₄は炭素数1~10のアルキル基であり、これらのうち少なくとも1つはカルボキシル基を有する。

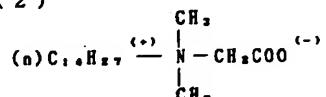
上記一般式(1)で表される両性系の界面活性剤の具体例としては、例えば下記のものを挙げる

ことができる。

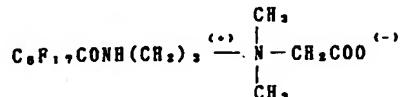
(1)



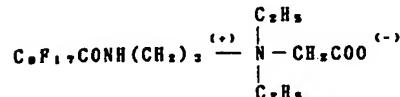
(2)



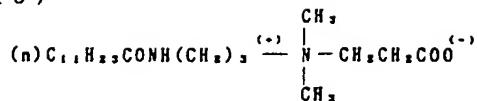
(3)



(4)



(5)



ノニオン系の界面活性剤としてはポリエチレングリコール、ポリグリセリン等がある。又、アニオン系の界面活性剤にはスルホコハク酸系アルカリ金属塩、アルキル硫酸金属塩等があり、具体的にはジー(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸、ジー(n-ヘキシル)スルホコハク酸がある。

これらのノニオン系界面活性剤及び/又はアニオン系界面活性剤を併用する場合には、両性系界面活性剤の10~90重量%とすることが好ましい。

又、保護層の中には、感熱記録材料の帯電を防止するための界面活性剤、高分子電解質等を添加しても良い。保護層の固体分塗布量は0.2~5g/m²更に好ましくは1~3g/m²である。

以上の構成の保護層は、サーマルヘッドを腐蝕

する物質を殆ど含まないので、加熱印字の繰り返しに対するサーマルヘッドの寿命は著しく増大する。

本発明の感熱記録材料は、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布等の塗布法により塗布乾燥することにより製造される。

本発明の感熱記録材料の支持体には、目的、用途に応じ、透明支持体、紙等の不透明支持体の双方が用いられる。

支持体に用いられる紙としてはアルキルケンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた熱抽出pH6~9の中性紙(特開昭55-14281号記載のもの)を用いると、経時保存性の点で有利である。

紙への塗布の浸透を防ぎ、又、熱記録ヘッドと感熱記録層との接触を良くするためには、特開昭57-116687号に記載の、

ステキヒトサイズ度
(メートル坪量) $\geq 3 \times 10^{-3}$

且つ、ベック平滑度90秒以上の紙が有利である。

又特開昭58-136492号に記載の光学的表面粗さが8μ以下、且つ厚みが40~75μの紙、特開昭58-69097号記載の密度0.9g/cm³以下で且つ光学的接触率が15%以上の紙、特開昭58-69097号に記載のカナダ標準滤水度(JIS P8121)で400cc以上に叩解処理したバルブより抄造し、塗布液のしみ込みを防止した紙、特開昭58-65695号に記載の、ヤンキーマシンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良するもの、特開昭59-35985号に記載されている、原紙にコロナ放電処理を施して塗布適正を改良した紙等も本発明に用いられ、良好な結果を与える。これらの他通常の感熱記録紙の分野で用いられる支持体はいずれも本発明の支持体として使用することができる。

本発明の感熱記録材料には透明支持体を使用す

ることもできる。透明支持体を使用することにより、記録後の記録物をOHPシート等に用いることができる。

ここで言う透明支持体とは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルのフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンのフィルム等があり、これらを単体で或いは貼り合わせて用いることができる。

又、記録シートの少なくとも片端に給送用のバーフォレーションを設けても良い。

本発明においては、透明支持体と感熱層の接着を高めるために両層の間に下塗層を設けることができる。下塗層の素材としては、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース等が用いられる。下塗層の塗布量は0.1g/m²~2.0g/m²の範囲にあることが好ましく、特に0.2g/m²~1.0g/m²の範囲が好ましい。

0.1g/m²より少ないと支持体と感熱層との接着が十分でなく、又、2.0g/m²以上に

増やしても支持体と感熱層との接着力は飽和に達しているのでコスト的に不利となる。

下塗層は、感熱層がその上に塗布された時に、感熱層中に含まれる水により下塗層が膨潤する場合には感熱層の性質が悪化する事があるので、硬膜剤を用いて硬化させることが望ましい。

これらの硬膜剤の添加量は、下塗素材の重量に対して、0.2重量%から3.0重量%の範囲で塗布方法や希望の硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。

添加量が0.2重量%より少ないと、いくら経時させても硬化度が不足し、感熱層の塗布時に下塗層が膨潤する欠点を有し、又逆に、3.0重量%よりも多いと硬化度が進みすぎ、下塗層と支持体との接着がかえって悪化し、下塗層が膜状になって支持体より剝離する欠点を有する。

用いる硬膜剤によっては、必要ならば更に苛性ソーダー等を加えて液のpHをアルカリ側にする事も、或いはクエン酸等により液のpHを酸性側にする事もできる。

不透明支持体の両面に同一構成の前記感熱層をそれぞれ一層ずつ設けて両面感熱記録材料を作製することもでき、また、透明支持体の両面に相異なる色彩に発色し得る本明細書で説明した実質的に透明な感熱層を設けそれぞれ一層ずつ設けることもでき、更には公知の感熱層とを積層することができるなど、用途、目的に応じて様々な態様が可能である。

《発明の効果》

本発明の感熱記録材料は、サーマルヘッドを腐蝕しにくいのでサーマルヘッドの寿命を延ばすことができる。

《実施例》

以下、本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1.

〔カプセル液の調製〕

クリスタルバイオレットラクトン14g(ロイコ色素)、タケネートD-110N(武田薬品製のカプセル壁材)60g及びスミソープ200

又、塗布時に発生する泡を消す為に消泡剤を添加する事も、或いは、液のレベリングを良くして塗布筋の発生を防止するために活性剤を添加する事も可能である。

又、必要に応じて、帶電防止剤を添加することも可能である。

更に、下塗層を塗布する前には、支持体の表面を公知の方法により活性化処理する事が望ましい。活性化処理の方法としては、酸によるエッティング処理、ガスバーナーによる火炎処理、或いは、コロナ放電処理、グロー放電処理等が用いられるが、コストの面或いは簡便さの点から、米国特許第2,715,075号、同第2,846,727号、同第3,549,406号、同第3,590,107号等に記載されたコロナ放電処理が最も好んで用いられる。

本発明の感熱記録材料は、上述した実質的に透明な感熱層が支持体の少なくとも片面に1層以上形成されれば良く、透明又は不透明支持体の片面に前記感熱層を一層設ける以外にも、例えば

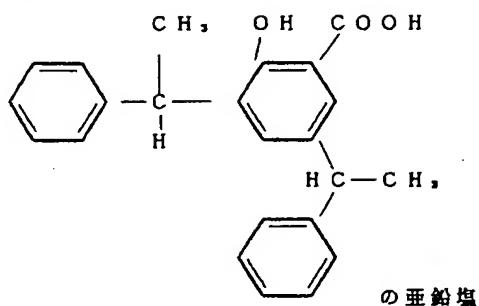
(住友化学製紫外線吸収剤)2gを、1-フェニル-1-キシリルエタン55gとメチレンクロライド55gの混合溶媒に添加し溶解した。このロイコ染料の溶液を、8%のポリビニルアルコール水溶液100gと水40g及び2%のスルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩(分散剤)1.4gの水溶液に混合し、日本精機製の、エースホモジナイザーで10,000rpmで5分間乳化し、更に水150gを加えて、40℃で3時間反応させてカプセルサイズ0.7μのカプセル液を製造した。

〔顔色剤乳化分散物の調製〕

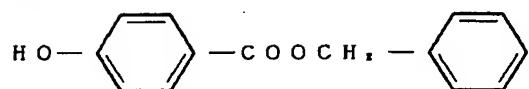
下記構造式で表わされる顔色剤(a)8g、(b)4g及び(c)30gを1-フェニル-1-キシリルエタン8.0gと酢酸エチル30gに溶解した。得られた顔色剤の溶液を、8%のポリビニルアルコール水溶液100gと水150g、及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5gの水溶液に混合し、日本精機製のエースホモジナイザーを用いて、10,000rpm常温で5分間乳化し、粒

子サイズ0.5μの乳化分散物を得た。

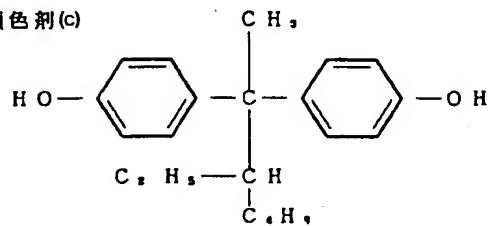
顔色剤(a)



顔色剤(b)



顔色剤(c)



〔感熱記録材料の作製〕

上記カプセル液5.0g、顔色剤乳化分散物10.0g及び水5gを攪拌混合し、厚さ75μの透明なポリエチレンテレフタレート(PET)支持体の片面に、固体分が10g/m²になるよう塗布し乾燥して感熱層を形成した。

(保護層の作製)

上記感熱層の上に更に、下記の組成の保護層を、固体分が2.5g/m²となるよう形成させた。

ケイ素変性ポリビニルアルコール 2重量部
(クラレ製PVAR-2105)
コロイダルシリカ 3重量部

(日産化学製スノーテックス30)

パラフィンワックスのエマルジョン 0.9重量部
(中京油脂製セロゾール428)

ステアリン酸亜鉛エマルジョン 0.2重量部
(中京油脂製ハイドリンZ-7)

下記構造式の

アニオン性界面活性剤 [(a) 0.02重量部
(b) 0.01重量部

下記構造式の

両性界面活性剤 (c) 0.03重量部

(a) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4, \\ | \\ \text{CHCOOC}_6\text{H}_4, \\ | \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$

(b) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SON} - \text{CH}_2\text{COOK}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{C}_8\text{H}_{17}$

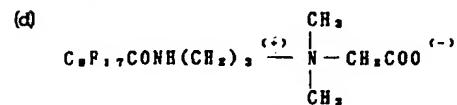
(c) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3, \\ | \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{COO}^{(-)} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

このようにして作製した試料を1.000m印

字したところ、サーマルヘッドの腐蝕はほとんどみられなかった。

実施例2.

実施例1で使用した両性界面活性剤(c)の代わりに下記構造式の両面活性剤(d)



を使用した他は実施例1と同様にして、実施例1の場合と同様の良好な結果を得た。

実施例3.

実施例1におけるアニオン性界面活性剤(b)0.01重量部及び両性界面活性剤(c)0.03重量部の代わりに両性界面活性剤(d)を0.04重量部用いた他は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を得た。得られた感熱記録材料を実施例1の場合と同様に評価実験を行った結果、実施例1の場合と同様の結果を得た。

比較例1.

実施例1で使用したアニオン性界面活性剤(b)0.

0.1重量部及び両性界面活性剤(c) 0.03重量部の代わりに、アニオン性界面活性剤(b) 0.04重量部を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作製評価したところ 1,000mの印字でサーマルヘッドの保護層にイオンによる腐蝕が見られ、印字ができなかったり印字がかされるドットが出現した。

以上の実施例、比較例の結果から本発明の有効性が実証された。

特許出願人　富士写真フィルム株式会社

代理人　弁理士　滝田　清輝

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.